

0-790139

На правах рукописи

Фосс Лев Евгеньевич

**РАЗРАБОТКА ГИДРОФИЛИЗИРУЮЩИХ МОДИФИКАТОРОВ
ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОГО
ОБОРУДОВАНИЯ**

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Казань – 2011

Работа выполнена в лаборатории Химии и геохимии нефти Учреждения Российской академии наук Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН.

Научный руководитель:	кандидат химических наук, доцент Фахретдинов Павел Сагитович
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, доцент Захарова Люция Ярулловна доктор химических наук, профессор Мин Раиса Сергеевна
Ведущая организация	Казанский национальный исследовательский технологический университет (КГТУ)

Защита состоится « 23 » ноября 2011 года в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 022.005.01 при Учреждении Российской академии наук Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН по адресу: г. Казань, ул. Арбузова, 8, конференц-зал Института.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте www.iorg.ru Учреждения Российской академии наук Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, ученому секретарю совета.

Автореферат разослан « 21 » октября 2011 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000687903

Р.Г. Муратова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность.

В настоящее время в нефтяной промышленности большинство месторождений вступило в позднюю стадию разработки, когда применяются вторичные и третичные методы интенсификации добычи нефти. При этом возникает ряд проблем – высокая обводненность нефти, коррозия нефтепромыслового оборудования, выпадение асфальто-смолисто-парафиновых веществ и др.

Для предотвращения осложнений при извлечении нефти применяются различные методы, среди которых широкое распространение находит метод нанесения защитных полимерных покрытий. При выборе полимеров для нефтепромыслового оборудования все большее предпочтение отдается экологически безопасным, пожаробезопасным и экономичным эпоксидным материалам. По сравнению с традиционными покрытиями они обладают хорошими антикоррозионными свойствами, стойкостью к механическому истиранию, воздействию агрессивных сред и др. Известно, что для улучшения эксплуатационных свойств в эпоксидный олигомер вводят различные функциональные добавки - пластификаторы, отвердители, наполнители и др. При этом, некоторая гидрофобность получаемых покрытий не позволяет защищать оборудование от отложения на нем из нефти асфальто-смолисто-парафиновых веществ (АСПВ), что приводит к технологическим осложнениям – довольно быстрому образованию слоя этих веществ на поверхности оборудования с дальнейшим закупориванием трубопроводов. Этот процесс можно регулировать путем изменения полярности поверхности полимера. Гидрофилизация способствует снижению отложения АСПВ на поверхности полимерного покрытия.

Перспективным направлением по созданию более гидрофильных эпоксидных покрытий является использование модификаторов - четвертичных аммониевых соединений (ЧАС), содержащих в своей структуре углеводородные радикалы, гидрофобность которых разрывается различными полярными гетероатомными (простыми эфирными, сложноэфирными, полиоксиэтильными) группировками, синтезированных на основе доступного нефтехимического сырья.

В связи с этим, разработка новых гидрофилизирующих модификаторов для эпоксидных покрытий нефтепромыслового оборудования является актуальной задачей.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН по теме: «Разработка научных основ оптимизации переработки высокомолекулярных гетероатомных компонентов вязких нефтей и природных битумов: изучение их строения и химическая модификация с целью создания на их основе новых веществ и композиционных материалов» на 2009 – 2011 гг. (№ гос. регистрации 01200901941).

Цель работы:

Разработка гидрофилизаторов эпоксидных покрытий нефтепромыслового оборудования, обеспечивающих снижение отложения нефтяных компонентов на их поверхности – из класса функциональнозамещенных аммониевых соединений, получаемых из оксизтилированного нефтехимического сырья: алкилфенолов и продуктов конденсации алкилфенолов с формальдегидом.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- на основе промышленных оксизтилированных нонилфенолов и алифатических алкилтиолов разработать новые гидрофилизаторы эпоксидных покрытий из класса функциональнозамещенных четвертичных аммониевых соединений с углеводородными радикалами, включающие одновременно полярные кислород- и серосодержащие фрагменты;

- на основе оксизтилированных продуктов конденсации алкилфенолов с формальдегидом синтезировать функциональнозамещенные полиаммониевые соединения;

- установить закономерности влияния структуры синтезированных веществ на поверхностно-энергетические характеристики модифицированных эпоксидных покрытий;

- определить влияние строения функциональнозамещенных аммониевых соединений и химического типа нефти на степень налипания нефтяных компонентов на модифицированные эпоксидные поверхности;

- на основе синтезированных веществ разработать композиционные гидрофилизирующие модификаторы для порошковых эпоксидных покрытий нефтепромыслового оборудования.

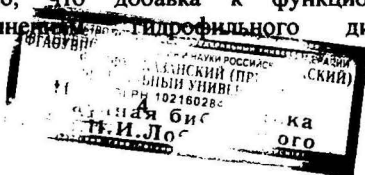
Научная новизна.

Синтезированы новые N,N-диэтил-N-алкилсульфоксиметил-N-[нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметил]аммоний хлориды и поли{[2-аммониометилкарбонилполи(этиленокси)]-5-нонил-1,3-фениленметил} полихлориды, включающие углеводородные радикалы с полярными гетероатомными группировками.

Впервые выявлено, что в ряду кислородсодержащих функциональнозамещенных аммониевых соединений с одним аммонийным центром, введение дополнительных полярных серосодержащих групп или увеличение числа аммонийных центров приводит к усилению способности гидрофилизировать поверхность эпоксидных полимеров.

Впервые установлено, что N,N-диэтил-N-алкилсульфоксиметил-N-[нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметил]аммоний хлориды и поли{[2-аммониометилкарбонилполи(этиленокси)]-5-нонил-1,3-фениленметил} полихлориды, повышают полярность эпоксидных покрытий, обеспечивая низкую степень налипания нефтяных компонентов.

Впервые установлено, что добавка к функциональнозамещенным полиаммониевым соединениям гидрофильного диоксида кремния



нанодисперсной структуры позволяет улучшить гидрофильные свойства получаемых эпоксидных покрытий.

Практическая значимость.

Разработаны эффективные гидрофилизаторы эпоксидных покрытий, позволяющие значительно снизить или предотвратить осаждение асфальто-смолисто-парафиновых веществ на поверхности нефтепромышленного оборудования, покрытого модифицированным полимером. На основе функциональнозамещенных полиаммониевых соединений и диоксида кремния нанодисперсной структуры предложены сыпучие гидрофилизирующие композиционные модификаторы, рекомендуемые в рецептуры порошковых эпоксидных покрытий для нефтяной промышленности при добыче, подготовке и транспортировке нефти.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Зависимость поверхностно-энергетических характеристик модифицированных эпоксидных покрытий от длины полярных полиоксиэтильных фрагментов, а также длины углеводородной цепи алкилсульфоксиметильных радикалов в структуре функциональнозамещенных аммониевых соединений с кислород- и серосодержащими группировками.
- Зависимость гидрофильности модифицированных эпоксидных покрытий от структуры аммонийных центров в ряду полиаммониевых соединений.
- Количественные характеристики и динамика осаждения на поверхности модифицированных эпоксидных полимеров в системе нефть-вода компонентов нефти различного типа и состава.
- Влияние добавки диоксида кремния нанодисперсной структуры к функциональнозамещенным полиаммониевым соединениям на гидрофилизацию поверхности эпоксидных полимеров.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались и обсуждались на XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Москва, 2007), Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы поздней стадии освоения нефтегазодобывающих регионов» (г. Казань, 2008), III Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (г. Звенигород, 2009), VII Международной конференции «Химия нефти и газа» (г. Томск, 2009), Всероссийской конференции «Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов» (г. Екатеринбург, 2009), V и VI Всероссийских научно-практических конференциях «Нефтепромышленная химия» (г. Москва, 2010; 2011), Всероссийской конференции «Проведение научных исследований в области синтеза, свойств и переработки высокомолекулярных соединений, а также воздействия физических полей на протекание химических реакций» (г. Казань, 2011), XIX Международной научно-практической конференции «Проблемы и методы обеспечения надежности и безопасности систем транспорта нефти, нефтепродуктов и газа»

(Уфа, 2011), итоговых научных конференциях Казанского научного центра Российской академии наук (г. Казань, 2008-2011).

Публикации.

По результатам исследований, вошедших в диссертационную работу, опубликовано 15 работ, в том числе 5 статей в журналах, рекомендуемых ВАК Министерства образования и науки РФ, и 1 решение Роспатента о выдаче патента РФ на изобретение.

Объем и структура диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Содержание работы изложено на 166 страницах печатного текста, включая 26 таблиц, 46 рисунков, 165 наименований цитируемой литературы и приложение.

Автор выражает глубокую благодарность и признательность за поддержку и ценные замечания при выполнении диссертационной работы заведующему лабораторией химии и геохимии нефти ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, д.х.н., профессору Геннадию Васильевичу Романову, а также благодарит коллектив лабораторий (ХГХН, ПНПБ) за оказанную помощь в выполнении работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность диссертационной работы, сформулированы ее цель, научная новизна и практическая значимость.

В первой главе приведен обзор научной литературы, посвященной проблеме осаждения на нефтепромысловом оборудовании тяжелых нефтяных компонентов (асфальто-смолисто-парафиновых веществ) и методам борьбы с ними. Также обобщены литературные данные о методах синтеза, свойствах и применению ЧАС, которые в своей структуре содержат различные полярные гетероатомные группировки.

Вторая глава посвящена обсуждению полученных экспериментальных данных.

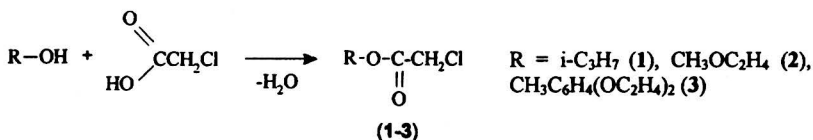
Третья глава содержит описание проведенных экспериментов, физико-химические характеристики синтезированных веществ и методики их испытаний.

Синтез индивидуальных модельных соединений.

Для синтеза функциональнозамещенных аммониевых соединений с полярными кислородсодержащими (простыми эфирными, сложноэфирными, полиоксипропиленовыми, полиоксипропиленовыми и др.) фрагментами обычно используют функциональнозамещенные галоидные алкилы, получаемые этерификацией монохлоруксусной кислотой различных сложных оксипропиленовых продуктов. Целевые аммониевые соединения образуются по реакции Гофмана-Меншуткина при кватернировании алифатических, ароматических и гетероциклических аминов. При этом доказательство их структуры всегда представляет большие сложности. В связи с этим, в

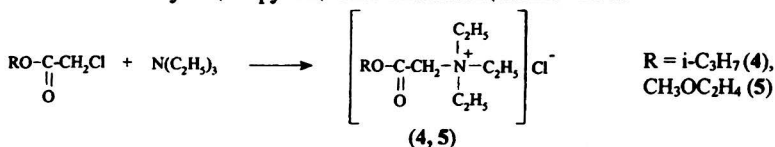
настоящей работе проведено моделирование подобных превращений на более простых исходных соединениях с использованием современных методов установления структуры – ИК-спектроскопии, ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , рентгеноструктурного анализа (РСА).

1. При взаимодействии спиртов с монохлоруксусной кислотой в органическом растворителе при гетерогенном катализе H^+ -формой катионообменной смолы КУ-2-8 и температуре 110-125°C в течение 8-12 часов получены соответствующие эфиры хлоруксусной кислоты с выходом более 90%:



Строение всех полученных соединений доказано на основании спектральных данных, а геометрия соединения (3) определена методом РСА (на рис.1).

2. Синтезированные галогидные алкилы, содержащие сложноэфирные группировки, использовали для кватернирования третичных аминов. В результате получены соответствующие функциональнозамещенные ЧАС:



Строение всех полученных соединений доказано на основании спектральных данных (ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C). При этом показано, что сложноэфирная группировка сохраняется, сигналы протонов метиленовой группы (между положительно заряженным атомом азота и сложноэфирной группой) смещаются в сторону слабого поля

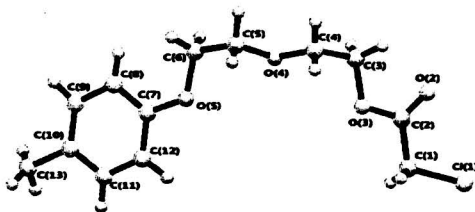


Рис.1 - Геометрия молекулы (3) в кристалле.

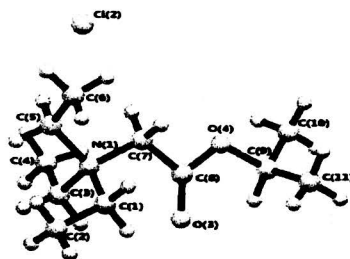


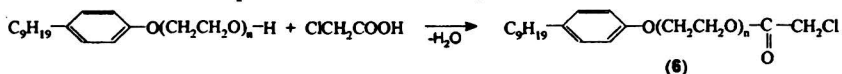
Рис.2 - Геометрия молекулы (4) в кристалле.

ЯМР ^1H , CDCl_3 : δ 4.03 м.д. $[\text{CH}_2\text{Cl}]$ (1) / δ 4.50 м.д. $[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}^+]$ (4) и 4.11 м.д. (CH_2Cl) (2) / δ 4.32 м.д. $[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}^+]$ (5), а геометрия соединения (4) определена методом PCA (рис.2).

Синтез аммониевых соединений с полярными кислород- и серосодержащими группами.

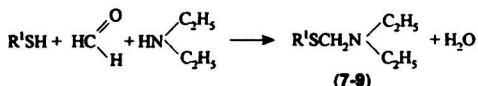
Для синтеза ЧАС, одновременно содержащих в своей структуре полярные кислород- и серосодержащие фрагменты, разрывающие гидрофобность углеводородных радикалов, использовали раздельное введение этих групп при алкилировании третичных аминов галоидными алкилами по реакции Гофмана-Меншуткина: при этом кислородсодержащие группы находятся в галоидных алкилах, а серосодержащие – в третичных аминах.

Функциональнозамещенные галоидные алкилы, представляющие собой нонилфеноксиполи(этиленокси)хлорацетаты (6), получены взаимодействием нонилфеноксиполиэтиленгликолей с монохлоруксусной кислотой при гетерогенном катализе H^+ -формой катионообменной смолы КУ-2-8. В качестве нонилфеноксиполиэтиленгликолей использовали промышленно выпускаемые ОАО «Нижнекамскнефтехим» Неонолы АФ₉-п:



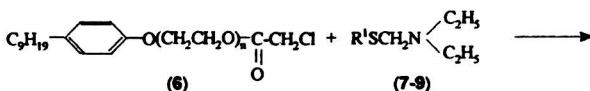
где n – средняя степень оксиэтилирования, равная 4 (6а), 6 (6б), 9 (6с), 10 (6д), 12 (6е);

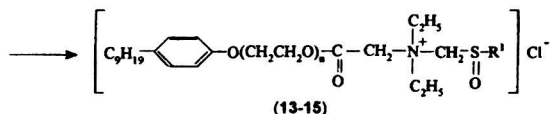
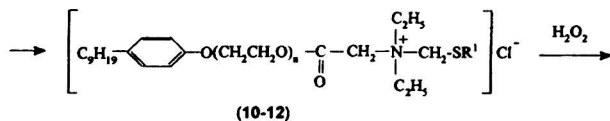
Серосодержащие третичные амины ряда N,N -диэтил- N -(алкилтиометил)аминов (7-9), синтезировали по реакции тиометилирования вторичных аминов алкилтиолами и формальдегидом:



где R^1 – $i\text{-C}_3\text{H}_7$ (7), C_4H_9 (8), C_8H_{17} (9);

Полученные третичные амины с серосодержащими алкилтиометильными группами вводили в реакцию с нонилфеноксиполи(этиленокси)хлорацетатами. Не выделяя промежуточно образующихся N,N -диэтил- N -алкилтиометил- N -[нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметил]аммоний хлоридов (10-12), реакционную смесь окисляли перекисью водорода, с получением N,N -диэтил- N -алкилсульфоксиметил- N -[нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметил]-аммоний хлоридов (13-15):



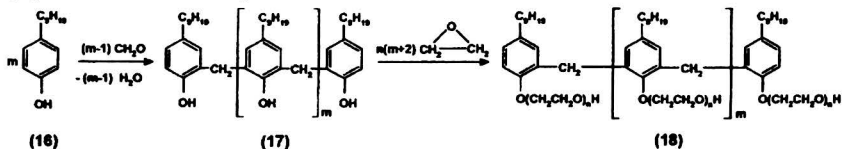


где $\text{R}^1 = \text{i-C}_3\text{H}_7$, (7, 10, 13), C_4H_9 (8, 11, 14), C_8H_{17} (9, 12, 15), n – средняя степень оксигетилирования, $n=4$ (а), $n=6$ (б), $n=9$ (с), $n=10$ (д), $n=12$ (е).

Контроль реакции получения N,N -диэтил- N -алкилтиометил- N -[нонилфенокси-поли(этиленокси)карбонилметил]аммоний хлоридов проводили по уменьшению количества свободных аминов (потенциометрическое титрование 0,1N спиртовым раствором HCl), исчезновению ковалентного хлора, количественно переходящего в ионный хлор (потенциометрическое титрование 0,1N раствором AgNO_3), исчезновению в ИК-спектре полосы колебаний $\nu_{(\text{C-Cl})} = 510-541 \text{ см}^{-1}$. Контроль полноты окисления сульфидной серы в сульфоксидную осуществляли сравнением содержания сульфидной серы, определяемой потенциометрическим титрованием раствором иодата калия в 90% уксусной кислоте с содержанием образующейся сульфоксидной серы, определяемой потенциометрическим титрованием раствором хлорной кислоты в диоксане, а также появлению полос поглощения $\nu_{(\text{C-S-O})} = 1037-1044 \text{ см}^{-1}$. Строение соединений (6-15) доказано методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, а состав – элементным анализом.

Синтез полиаммониевых соединений.

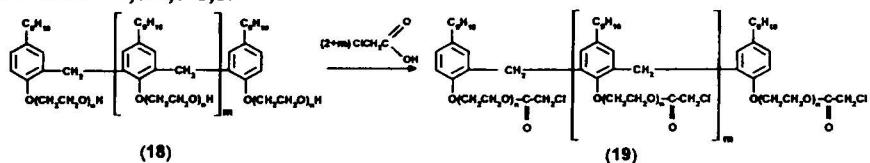
Для получения функциональнозамещенных аммониевых соединений с несколькими аммонийными центрами и углеводородными радикалами, использованы оксигетилированные продукты конденсации алкилфенолов с формальдегидом, получаемые по схеме:



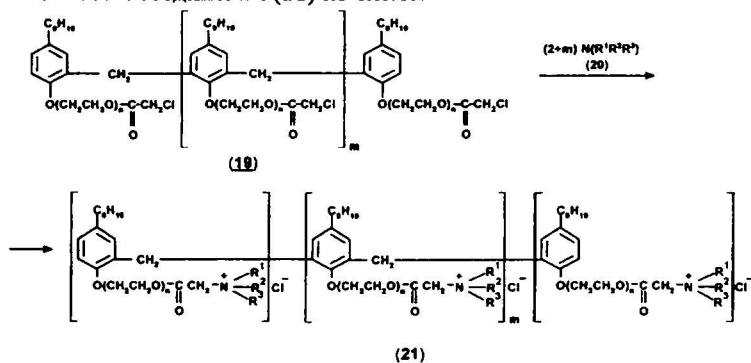
где среднее число звеньев m , равно 10; средняя степень оксигетилирования n , равна 5.

Для получения функциональнозамещенных полигалоидных алкилов, способных к нуклеофильному замещению, структуры поли[2-оксиполи(этиленокси)хлорацетат-5-нонил-1,3-фениленов] (19), оксигетилированные продукты конденсации алкилфенолов с формальдегидом (18), являющиеся полигликолями, вводили в реакцию этерификации с

моноклоруксусной кислотой при соотношении реагентов - оксигетилированный продукт конденсации алкилфенолов с формальдегидом: моноклоруксусная кислота = 1,0:1,0-1,1.



Этерификацию моноклоруксусной кислотой проводили в присутствии кислотного катализатора — H^+ -формы катионообменной смолы КУ-2-8 в органическом растворителе, при температуре кипения реакции смеси с азеотропным удалением образовавшейся реакционной воды. При этом получают неизвестные ранее вещества (19), являющиеся полихлорацетатами. Их использовали в качестве функциональнозамещенных галоидных алкилов для дальнейшей реакции с различными аминами (20) с образованием полиаммониевых соединений (21) по схеме:



где $R^1, R^2, R^3 = C_2H_5$ (21a), $R^1 = R^2 = C_2H_5, R^3 = CH_2CH_2OH$ (21b), $R^1, R^2, R^3 = CH_2CH_2OH$ (21c), $R^1 = R^2 = CH_3, R^3 = C_{14}H_{29}$ (21d), $R^1 = R^2 = CH_3, R^3$ - алкил фракции $C_{10}-C_{16}$ (21e), $R^1 = R^2 = CH_3, R^3 = C_{18}H_{37}$ (21f), $R^1 = CH_3, R^2 = R^3 = C_{10}H_{21}$ (21g), $R^1 = CH_3, R^2 = R^3 = C_{12}H_{25}$ (21h), $R^1 = R^2 = R^3$ - алкил фракции C_7-C_9 (21i), $R^1 = R^2 = CH_3, R^3 = C_6H_5$ (21j), $N(R^1R^2R^3)_3$ - пиридин (21k), 2-метилпиридин (21l), хинолин (21m), 2-метилхинолин (21n).

Алкилирование аминов полихлорацетатами вели при эквивалентных соотношениях исходных веществ - полихлорацетат : амин - 1:1 при температуре 70-80°C в органическом растворителе (8-10 часов). Получены соответствующие поли{[2-аммонийметилкарбонилполи(этиленокси)]-5-нонил-1,3-фениленметил} полихлориды (21a-21n). Строение соединений (18, 19, 21) доказано методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, а состав - элементным анализом.

Таким образом, на основе нефтехимического сырья: оксигетилированных продуктов конденсации алкилфенолов с формальдегидом, а также Неонолов, меркаптанов и третичных аминов синтезированы новые неизвестные ранее функциональнозамещенные аммониевые соединения, которые исследованы в качестве гидрофилизаторов эпоксидных полимеров.

Гидрофилизация эпоксидных покрытий для снижения налипания нефтяных компонентов. Влияние структуры функциональнозамещенных аммониевых соединений на поверхностно-энергетические характеристики эпоксидных покрытий.

Синтезированные функциональнозамещенные аммониевые соединения: четвертичные аммониевые соединения, одновременно включающие полярные кислород- и серосодержащие фрагменты (13а-е, 14а-е, 15а-е), а также полиаммониевые соединения с алифатическими (21а-21j) и ароматическими (21k-21n) аммонийными центрами исследованы в качестве гидрофилизирующих модификаторов эпоксидных полимеров в дозировках 0,3; 0,5; 1; 1,5 и 2 % масс. Для удобства введения полученных гидрофилизаторов в эпоксидную смолу ЭД-20, в качестве растворителя использовали изопропиловый спирт. После смешивания эпоксидной смолы с модификатором добавляли 10 % отвердителя (полиэтиленполиамины). Полученную композицию наносили на металлические пластины Ст3, размером 100×10×1 мм. Процесс отверждения проводили при температуре 20-23°C в течении 14 суток.

Для эпоксидных полимерных покрытий, модифицированных как серосодержащими ЧАС, так и полиаммониевыми соединениями, рассчитаны поверхностно-энергетические характеристики. Свободную поверхностную энергию полимеров (СПЭ) (γ^s), ее полярную (γ^s_p) и дисперсионную (γ^s_d) составляющие определяли графическим методом с использованием концепции Фоукса и уравнений Оуэнса-Вэнда на основании измеренных равновесных краевых углов смачивания. В качестве тестовых жидкостей использовали воду, глицерин, формамид, диметилформамид, диметилсульфоксид, этиленгликоль, йодистый метилен, анилин, насыщенный водный раствор фенола.

Испытания показали, что введение в структуру кислородсодержащих функциональнозамещенных аммониевых соединений с одним аммонийным центром дополнительных полярных алкилсульфоксиметильных групп усиливает полярность поверхности эпоксидных полимеров.

При этом в серии N,N-диэтил-N-алкилсульфоксиметил-N-[нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметил]аммоний хлоридов (13а-е, 14а-е, 15а-е) оптимальными являются их 1,0-1,5%-ные дозировки. Наиболее эффективными являются вещества ряда N,N-диэтил-N-изопропилсульфоксиметил-N-[нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметил]аммоний хлоридов (13а-е) (рис. 3). В связи с этим более подробно проанализированы поверхностно-энергетические характеристики полимерных покрытий, модифицированных веществами этого ряда (рис. 4).

Как следует из представленных данных, поверхность исходного немодифицированного полимера имеет слабополярный характер (величина его свободной поверхностной энергии показана пунктирной линией). Введение аммониевых соединений с серосодержащими фрагментами, изменяет поверхностно-энергетические характеристики модифицированных ими полимеров. Влияние длины полиоксиэтильного фрагмента (степени оксиэтилирования) в нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметильном радикале на СПЭ модифицированных поверхностей описывается экстремальными зависимостями (рис. 4). Максимальное значение СПЭ и ее полярной составляющей наблюдается для соединений при $n=6$, что можно объяснить присутствием на поверхности образцов наибольшей концентрации полярных групп (простых эфирных, сложноефирных, аммонийных центров), о чем свидетельствует изменение полярной составляющей (рис. 4 б).

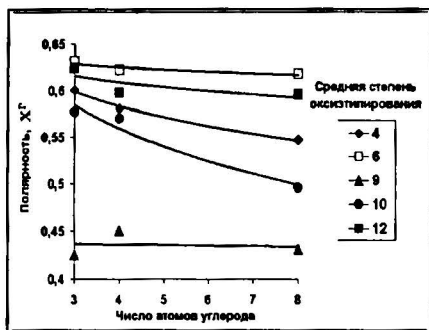


Рис. 3 - Зависимость полярности поверхности от числа атомов углерода в алкилсульфоксидном радикале при 1,5% дозировке модификатора (13а-е, 14а-е, 15а-е).



а)



б)



в)

Рис. 4 - Зависимость свободной поверхностной энергии (а), полярной составляющей свободной поверхностной энергии (б) и дисперсионной составляющей свободной поверхностной энергии (в) модифицированного эпоксидного покрытия от длины полиоксиэтиленового фрагмента в структуре модификатора (13а-е).

Минимальное значение СПЭ и ее полярной составляющей характерно для соединений при $n=9$. По-видимому, это связано со скручиванием полиоксипропиленового фрагмента в нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметильном радикале, и, как следствие, увеличением вклада в СПЭ дисперсионной составляющей (рис. 4в). Полученные результаты свидетельствуют, что введение функциональнозамещенных аммониевых соединений с полярными кислород- и серосодержащими группами в эпоксидный полимер до его отверждения приводит как к росту, так и снижению СПЭ исследуемых образцов. Указанные изменения свидетельствуют о присутствии на поверхности структур различной полярности. Максимальное гидрофилизующее действие модифицирующих добавок к эпоксидным полимерным покрытиям наблюдается, судя по значениям свободной поверхностной энергии, при введении N,N-диэтил-N-изопропилсульфоксиметил-N-[нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметил]аммоний хлоридов (13b) со средней степенью оксипропилирования, равной 6.

Изучено влияние полиаммониевых соединений на свойства эпоксидного полимера. Анализ полярности эпоксидных поверхностей, модифицированных полиаммониевыми соединениями с алифатическими и ароматическими аммонийными центрами, показывает, что строение аммонийного центра оказывает определяющее влияние на гидрофилизующее действие этих веществ. Полярность структуры полиаммониевых соединений охарактеризована величиной гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) их аммонийных центров.

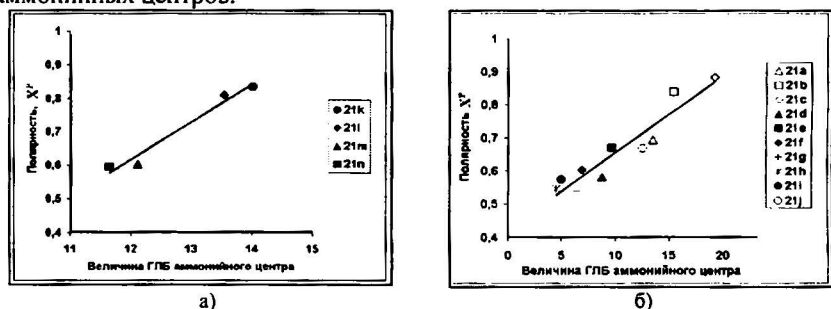


Рис. 5 - Зависимость полярности поверхности модифицированного полимера (X^p) от величины ГЛБ для ЧАС с ароматическим (а) и с алифатическим аммонийными центрами (б).

Выявлена симбатная линейная зависимость полярности поверхности полимера от ГЛБ аммонийного центра ЧАС (рис. 5а, б). Наибольшую активность в увеличении полярности полимера проявляют вещества с высоким значением ГЛБ аммонийного центра. В ряду полиаммониевых соединений с ароматическими аммонийными центрами самым эффективным является вещество с пиридиниевым аммонийным центром (21k), а в ряду соединений с алифатическими аммонийными центрами — вещества с N,N-диэтил-N-(2-

гидроксиэтил)аммониевым (21b) и N,N,N-трис(2-гидроксиэтил)аммониевым центрами (21c).

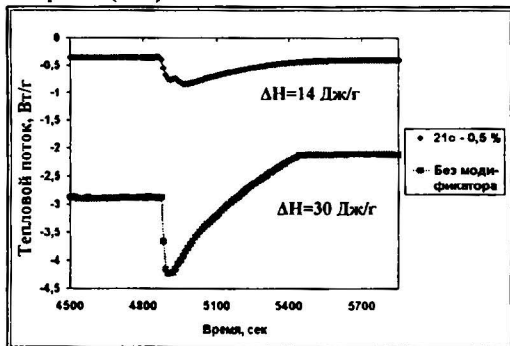
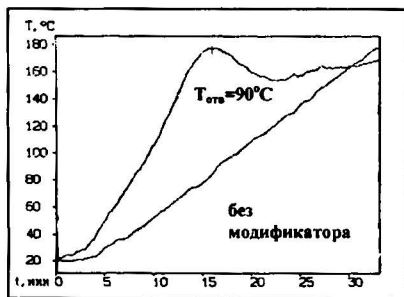


Рис. 6 - Кривые ДСК смачивания водой эпоксидного полимера.

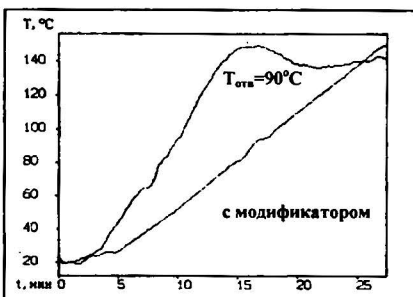
Следует отметить, что эффективность гидрофилизирующего действия ЧАС подтверждена и данными по смачиванию исследуемых поверхностей водой, определяемого методом калориметрии. Так, процесс смачивания водой описывается эндотермическим эффектом, что свидетельствует о гидрофобности поверхности (рис 6). Об уменьшении гидрофобности модифициро-

ванной поверхности свидетельствует в 2 раза меньшая величина теплового эффекта смачивания по сравнению с немодифицированным образцом.

Влияние функциональнозамещенных четвертичных аммониевых соединений на процесс отверждения эпоксидного олигомера с 10% отвердителя исследовано методом дифференциально-термического анализа при помощи дериватографа Q-1500D фирмы MOM (интервал температур 20-200°C, скорость нагрева печи 5°C/мин). Характерные кривые термического анализа отверждения эпоксидных олигомеров приведены на рис. 7. Процесс отверждения описывается экзотермическим эффектом и характеризуется температурой отверждения ($T_{отв}$), соответствующей максимуму теплового эффекта, и длительностью процесса (Δt). Сравнительный анализ этих характеристик показал, что для образцов эпоксидного полимера без модификатора (обр. 1, рис 7а) и с модификатором (обр. 2, рис 7б) эти величины практически не отличаются и составляют: 90°C и 16 мин соответственно.



а)



б)

Рис. 7 - Кривые DTA отверждения.

Отсутствие влияния модификатора на процесс отверждения свидетельствует о том, что он является добавкой, не вступающей в реакцию полимеризации.

Влияние структуры модификаторов на процесс осаждения компонентов нефти на поверхность эпоксидных полимеров

Для оценки гидрофилизации поверхности модифицированных эпоксидных покрытий в системе нефть-вода и влияния на этот процесс нефтяных компонентов проведены исследования по отмыву нефтяной пленки водой. Для испытаний выбраны нефти различных типов с различным компонентным составом (табл. 1).

Таблица 1 - Физико-химические свойства и состав нефтей

Тип нефти	парафиновая смолистая	парафиновая высокосмолистая	высокопарафиновая высокосмолистая
Название месторождения	Елабужское (Республика Татарстан)	Нурлатское (Республика Татарстан)	Булатовское (Самарская область)
Плотность, кг/м ³	905	932	947
Вязкость, мм ² /с	82,6	528,2	850,5
Содержание в нефти, %			
Смолы	9,8	35,0	32,1
Асфальтены	3,4	7,4	8,1
Парафины	4,0	4,1	8,7

Эффективность отмыва пленки нефти с исследуемых образцов определяется гидрофильностью их поверхности. По результатам испытаний установлено, что в ряду серосодержащих ЧАС наиболее эффективным гидрофилизатором является вещество 13b с изопропилсульфоксиметильным радикалом при средней степени оксигетилирования, равной 6, и дозировке 1,0 % масс, которое обеспечивает за 300 сек 95%-ную площадь отмыва пленки из парафинистой смолистой нефти, 81%-ную – из парафинистой высокосмолистой, и 78%-ную – из высокопарафинистой высокосмолистой нефти.

В ряду функциональнoзамещенных полиаммониевых соединений эффективность проявляют вещества, как с алифатическим, так и с ароматическим аммонийным центром. Влияние структуры аммонийного центра полиаммониевых веществ представлено зависимостью площади отмыва нефтяной пленки водой от времени на примере парафинистой смолистой нефти (рис. 8).

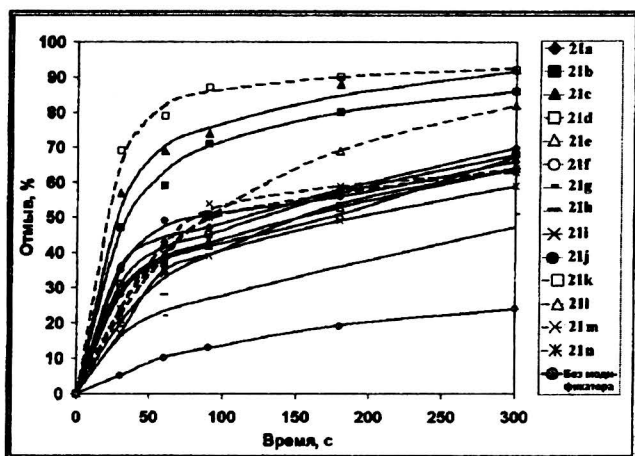


Рис. 8 - Динамика отмыва пленки парафинистой смолистой нефти с поверхности модифицированных эпоксидных покрытий.

Данные о влиянии структуры полиаммониевых соединений на отмыв нефтяной пленки водой для других типов нефтей представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Площади отмыва (%) нефтяных пленок с исследуемых образцов покрытий в зависимости от типа нефти

Тип нефти № образца	парафинистая высокосмолистая					высокопарафинистая высокосмолистая				
	время, с					время, с				
	30	60	90	180	300	30	60	90	180	300
21a	30	36	43	51	62	26	32	35	45	54
21b	47	59	71	80	86	40	50	60	71	81
21c	57	69	74	88	92	45	55	60	72	80
21d	31	41	45	57	68	30	35	43	53	64
21e	30	35	43	53	64	31	34	38	47	55
21f	28	37	42	50	68	26	33	43	53	61
21g	19	22	27	36	51	17	21	24	33	47
21h	20	28	41	54	64	18	24	37	50	56
21i	17	34	39	49	59	16	31	37	45	53
21j	35	49	51	56	66	35	47	50	54	62
21k	69	79	87	90	92	55	75	85	87	90
21l	22	37	51	69	82	15	30	39	62	76
21m	24	37	54	59	63	9	18	30	35	42
21n	24	35	50	57	64	8	21	29	38	45
без модиф.	5	10	13	19	24	2	3	5	9	10

В ряду полиаммониевых соединений с ароматическими аммонийными центрами (21k-21n) (они показаны пунктирными линиями) наиболее эффективным является вещество 21k с пиридиниевым аммонийным центром, показавшее наилучший (92%-й по площади) результат отмыва нефтяной пленки (рис. 8, 9a). Среди полиаммониевых соединений с алифатическими аммонийными центрами (21a, 21d-21j) с короткими и длинными углеводородными радикалами эффективность отмыва изменяется в интервале от 51 до 68%. Для веществ с аммонийными

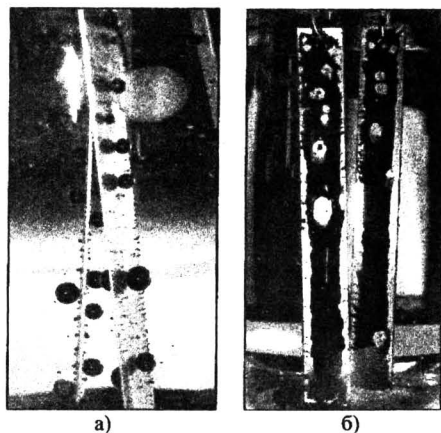


Рис. 9 - Отмыв нефтяной пленки с поверхности: а) модифицированного полимера, б) полимера без модификатора.

центрами, включающими одну или несколько полярных оксиэтильных групп (21b, 21c), эффективность отмыва нефтяной пленки возрастает и находится на уровне 86-92%. Контрольный образец без добавок модификатора показывает самую минимальную результативность - 24% (рис. 8, 9б).

Таким образом, в ряду полиаммониевых соединений эффективными являются три вещества (21b, 21c, 21k) при дозировке 0,5% масс., обеспечивающие за 300 сек. 74-92%-ную площадь отмыва (в зависимости от типа нефти). Установлено, что наиболее быстрое и полное образование глобул и отмыв нефти характерно для парафинистой смолистой нефти по всей видимости из-за того, что она содержит меньше всего полярных смолисто-асфальтеновых компонентов. Все полученные данные коррелируют со значениями СПЭ и с величиной полярности поверхности. Отсюда следует, что эти параметры поверхности материала являются определяющими при оценке склонности исследуемого покрытия к налипанию нефтяных компонентов.

Создание и исследование композиционных модификаторов для эпоксидных порошковых материалов

В связи с ужесточением требований по содержанию летучих органических соединений в рецептурах лакокрасочных материалов, в последнее время большее распространение находят эпоксидные порошковые покрытия. Основными преимуществами порошковых покрытий являются: отсутствие в их составе опасных для здоровья и окружающей среды растворителей, вариабельность по толщине, относительная простота и экономичность процесса получения покрытий, хорошие защитные свойства. Для придания полимерному покрытию на основе порошковых материалов требуемых свойств (механических, электрических, теплофизических и др.) используются

различные наполнители и добавки, основным требованием к которым является их сыпучесть. В связи с тем, что синтезированные вещества являются вязкими жидкостями, для более удобного их введения проведены исследования по созданию композиционного порошкового модификатора.

Наиболее перспективными для этой цели являются полиаммониевые вещества. Для их введения в рецептуры порошковых материалов и равномерного диспергирования в объеме порошковой композиции использован нанодисперсный гидрофильный наполнитель – Аэросил А-175, с удельной поверхностью $175 \pm 25 \text{ м}^2/\text{г}$ в соотношении ЧАС : Аэросил = 1:2. Содержание композиционного модификатора в эпоксидных покрытиях составляло 0,3; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 % масс от суммарной массы эпоксидной смолы и отвердителя. Модификаторы, показавшие наилучшие гидрофилизирующие результаты с растворителем, исследованы в композиции с наполнителем. Наиболее перспективными для этой цели в ряду полиаммониевых соединений являются вещества с пиридиниевым (21k), N,N-диэтил-N-(2-гидроксиэтил)аммониевым (21c) и N,N,N-трис(2-гидроксиэтил)аммониевым (21b) центрами, обладающие высокой гидрофилизирующей способностью и термической стабильностью. При использовании наполнителя для значений СПЭ модифицированных поверхностей для всех трех композиционных составов установлено наличие максимума при дозировке 1,5 % (рис. 10а).

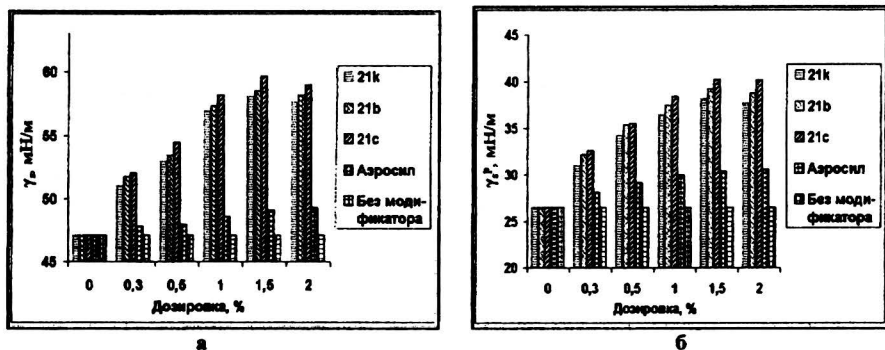


Рис. 10 - Зависимость свободной поверхностной энергии (а) и полярной составляющей свободной поверхностной энергии (б) от концентрации композиционного модификатора.

При анализе полярной составляющей СПЭ (рис. 10б), характеризующей концентрацию полярных групп в поверхностном слое, видно, что с ростом дозировки композиционного модификатора значения γ_s^p возрастают, и только при 2% модификатора наблюдается некоторое снижение величины полярной составляющей СПЭ. Значения дисперсионных составляющих СПЭ почти не меняются (табл. 3).

Таблица 3 - Поверхностно-энергетические характеристики эпоксидных покрытий, модифицированных композиционным модификатором

№ Дозировка, %	21b			21 c			21 k		
	γ_s	γ_s^p	γ_s^d	γ_s	γ_s^p	γ_s^d	γ_s	γ_s^p	γ_s^d
0	47,12	26,52	20,59	47,12	26,52	20,59	47,12	26,52	20,59
0,3	51,74	32,13	19,61	52,05	32,54	19,51	51,02	30,92	20,10
0,5	53,41	35,37	18,04	54,42	35,45	18,97	52,92	34,18	18,74
1,0	57,31	37,41	19,90	58,14	38,39	19,75	56,88	36,43	20,45
1,5	58,48	39,22	19,26	59,62	40,22	19,40	58,05	38,12	19,93
2,0	58,13	38,70	19,43	58,92	40,11	18,81	57,61	37,64	19,97

Рост, а также снижение СПЭ, по-видимому, связаны с конформационными перестройками в структуре, как модификатора, так и полимера в процессе формирования граничного слоя. В результате происходит рост числа полярных групп на единицу площади покрытия, которые поворачиваются и ориентируются полярными группами в сторону воздушной среды. При сопоставлении значений СПЭ и ее полярной составляющей для покрытий, модифицированных полиаммониевыми соединениями и композиционными модификаторами, выявлена аддитивность влияния наполнителя, вероятно за счет наличия в нем гидроксильных групп.

Количественную оценку влияния композиционных модификаторов на налипание и отмыв нефтяных компонентов на эпоксидные покрытия проводили для нефтей различных типов. Установлено, что максимальная эффективность наблюдается при их 2%-ной дозировке, обеспечивающей 85-95%-ый отмыв (по площади), сопоставимый с уровнем промышленно применяемых лакокрасочных материалов, таких как Hempel и Tank-paint. При этом для различных типов нефтей эффективными являются модификаторы разной структуры - для парафинистой смолистой нефти – полиаммониевое соединение с N,N,N-трис(2-гидроксиэтил)аммониевым центром (21b), парафинистой высокосмолистой – с N,N-диэтил-N-(2-гидроксиэтил)аммониевым центром (21c), высокопарафинистой высокосмолистой – с пиридиниевым центром (21k).

В результате проведенных исследований установлено, что разработанные рецептуры с добавкой гидрофильного диоксида кремния нанодисперсной структуры позволяют расширить способы использования модификаторов и улучшить гидрофилизирующие свойства получаемых эпоксидных покрытий. Данные композиции могут быть рекомендованы для порошковых эпоксидных материалов, предназначенных для покрытия нефтепромышленного оборудования.

Основные результаты и выводы.

1. Установлено, что полученные на основе оксигидролизированных продуктов нефтехимии новые N,N-диэтил-N-алкилсульфоксиметил-N-[нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметил]аммоний хлориды и поли{[2-аммониометилкарбонилполи(этиленокси)]-5-нонил-1,3-фениленметил} полихлориды обладают свойствами гидрофиллизаторов поверхности эпоксидных полимеров.

2. Установлено, что дополнительное введение в структуру кислородсодержащих аммониевых соединений полярных серосодержащих группировок приводит к усилению их способности гидрофилизировать поверхность эпоксидных покрытий. При этом полярность поверхности антибатна длине углеводородной цепи в алкилсульфосиметильных радикалах, а ее максимум достигается при длине полярного полиоксисетильного фрагмента n , равном 6.

3. Показано, что увеличение числа аммонийных центров в молекуле кислородсодержащих функциональнозамещенных аммониевых соединений способствует росту их гидрофилизующей активности. Выявлена симбатная линейная зависимость полярности поверхности эпоксидных покрытий от гидрофильно-липофильного баланса аммонийных центров.

4. Установлено, что наименьшая степень отложения нефтяных компонентов наблюдается на эпоксидных поверхностях, модифицированных функциональнозамещенными аммониевыми соединениями: из ряда серосодержащих соединений - N,N-диэтил-N-изопропилсульфосиметил-N-[нюнилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметил]аммоний хлоридами, а из ряда полиаммониевых соединений – с N,N,N-трис(2-гидроксисетил)аммониевым или N,N-диэтил-N-(2-гидроксисетил)аммониевым или пиридиниевым центрами. Эти вещества рекомендуются в качестве гидрофилизующих модификаторов эпоксидных покрытий нефтепромыслового оборудования при добыче, подготовке и транспортировке нефти.

5. На основе наиболее эффективных функциональнозамещенных полиаммониевых соединений и гидрофильного нанонаполнителя Аэросила А-175 разработаны сыпучие композиционные модификаторы. Установлено, что наиболее универсальным композиционным модификатором, проявляющим высокую эффективность для нефтей различного типа, является рецептура с полиаммониевыми соединениями с N,N-диэтил-N-(2-гидроксисетил)аммониевым центром, и которая рекомендуется для получения гидрофильных порошковых эпоксидных покрытий нефтепромыслового оборудования.

Список работ, опубликованных по теме диссертации.

1. Фосс, Л.Е. Синтез, молекулярная и кристаллическая структура 2-(2-р-толилоксизтокси)этилхлорацетата / Л.Е. Фосс, Ю.К. Воронина, П.И. Грязнов, А.Т. Губайдуллин, П.С. Фахретдинов, И.А. Литвинов, Г.В. Романов // Журнал структурной химии. – 2010. – т. 51. – №2. – С. 404-406.

2. Фахретдинов, П.С. Функциональнозамещенные полиаммониевые соединения с кислородсодержащими фрагментами – гидрофилизаторы эпоксидных полимеров / П.С. Фахретдинов, Л.Е. Фосс, Б.Я. Маргулис, Г.В. Романов // Нефтегазовое дело [электронный ресурс]. Режим доступа - http://www.ogbus.ru/authors/Fakhretdinov/Fakhretdinov_5.pdf свободный – 11 с.

3. Фахретдинов, П.С. Функциональнозамещенные аммониевые соединения с кислород- и серосодержащими фрагментами / П.С. Фахретдинов, Л.Е. Фосс,

Г.В. Романов, Р.З. Мусин // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 1. – С. 49-57.

4. Фосс, Л.Е. Влияние аммониевых соединений с кислород- и серосодержащими фрагментами на гидрофилизацию эпоксидного полимера / Л.Е. Фосс, П.С. Фахретдинов, Г.В. Романов, С.А. Богданова // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 7. – С. 132-137.

5. Фосс, Л.Е. Гидрофилизация эпоксидных покрытий нефтепромышленного оборудования для предупреждения отложений асфальто-смолисто-парафиновых веществ / Л.Е. Фосс, П.С. Фахретдинов, Г.В. Романов, Маргулис Б.Я., С.А. Богданова, Ю.Г. Галяметдинов // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 10. – С. 178-180.

6. Фахретдинов, П.С. Поли[нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметиламмоний] полихлориды, обладающие свойствами гидрофилизирующих модификаторов эпоксидных полимеров / П.С. Фахретдинов, Фосс Л.Е., Романов Г.В., Тузова В.Б. [и др.] Заявка на изобретение РФ - № 2010144280/04, 5МПК⁸ C07C213/00, приоритет 28.10.2010. Положительное решение от 1.09.2011.

7. Фахретдинов, П.С. Новые реагенты для высоковязких нефтей на основе тиолов / П.С. Фахретдинов, Г.В. Романов, Л.Е. Фосс // Материалы Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы поздней стадии освоения нефтегазодобывающих регионов». – Казань. – 2008. – С. 419-421.

8. Фахретдинов, П.С. Новый принцип молекулярного дизайна веществ со свойствами гидрофилизаторов полимерных покрытий, предотвращающих выпадение из нефти асфальто-смоло-парафиновых отложений / П.С. Фахретдинов, Л.Е. Фосс, Г.В. Романов, Б.Я. Маргулис // Материалы VII Международной конференции «Химия нефти и газа». – Томск. – 2009. – С. 490-493.

9. Фосс, Л.Е. Переработка меркаптансодержащих отходов нефтяной и газовой промышленности продукты для народного хозяйства / Л.Е. Фосс, П.С. Фахретдинов, Г.В. Романов // Труды Всероссийской конференции «Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов». – Екатеринбург. – 2009. – С. 63-67.

10. Фахретдинов, П.С. Неклассические функциональнозамещенные аммониевые соединения с кислород- и серосодержащими доменами / П.С. Фахретдинов, Фосс Л.Е., Романов Г.В., Ляпина Н.К. Филимонов С.Н. // Материалы XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Москва. – 2007. – т.1. – С. 484.

11. Фосс, Л.Е. Новые полимерные покрытия нефтепромышленных труб с пониженным отложением на них асфальто-смоло-парафиновых веществ / Л.Е. Фосс, П.С. Фахретдинов, Б.Я. Маргулис, Г.В. Романов, С.А. Богданова // Материалы V Всероссийской научно-практической конференции «Нефтепромышленная химия». – Москва. – 2010. – С. 167.

12. Фосс, Л.Е. Гидрофилизация эпоксидных полимеров, предназначенных для покрытия нефтепромышленного оборудования / Л.Е. Фосс, П.С. Фахретдинов, Б.Я. Маргулис, Г.В. Романов, С.А. Богданова // Материалы VI Всероссийской научно-практической конференции «Нефтепромышленная химия». – Москва. – 2011. – С. 144.

13. Фахретдинов, П.С. Гидрофилизаторы полимерных покрытий, снижающие осаждение из нефти асфальто-смоло-парафиновых отложений на нефтепромышленном оборудовании / П.С. Фахретдинов, Л.Е.Фосс, П.И. Грязнов, Г.В. Романов // Сборник тезисов III Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии». – Звенигород. – 2009. – С. 71-72.

14. Фосс, Л.Е. Гидрофилизация эпоксидных полимеров катионными поверхностно-активными веществами / Л.Е. Фосс, П.С. Фахретдинов, Г.В. Романов, Б.Я. Маргулис, И.Р. Низамеев, М.К. Кадилов, С.А. Богданова, Ю.Г. Галяметдинов, Е.С. Нефедьев // Сборник тезисов Всероссийской конференции «Проведение научных исследований в области синтеза, свойств и переработки высокомолекулярных соединений, а также воздействия физических полей на протекание химических реакций». – Казань. – 2010. – С. 75.

15. Фосс, Л.Е. Модифицированные эпоксидные покрытия для нефтепромышленного оборудования / Л.Е. Фосс, П.С. Фахретдинов, Г.В. Романов, Б.Я. Маргулис, С.А. Богданова // Тезисы XIX Международной научно-практической конференции «Проблемы и методы обеспечения надежности и безопасности систем транспорта нефти, нефтепродуктов и газа». – Уфа. – 2011. – С. 154.

Соискатель



Л.Е. Фосс

*Отпечатано в ООО «Печатный двор».
г. Казань, ул. Журналистов, 1/16, оф. 207
Тел: 272-74-59, 541-76-41, 541-76-51.
Лицензия ПД №7-0215 от 01.11.2001 г.
Выдана Поволжским межрегиональным
территориальным управлением МПТР РФ.
Подписано в печать 20.10.2011 г. Печ. л. 1,37
Заказ № К-7072. Тираж 120 экз. Формат 60х84 1/16.
Бумага офсетная. Печать - ризография.*